

<p>2001-041749/06 A14 G02 (A25 A82) BADI 1999.05.06  BASF COATINGS AG *DE 19920801-A1  1999.05.06 1999.1020801(+1999DE-1020801) (2000.11.16) B05D  7/24, 1/38, C08J 3/28, C09D 201/02  Scratch resistant, multilayer clear and effect-producing paints for  vehicles, plastics, furniture and industrial use comprise two or  three layers, one containing nanoparticles, that can be cured  together or separately  C2001-012185  Addnl. Data: ALLARD E M, JAEQUES C, KAUFFER I</p>	<p>A(4-F6E7, 11-B5, 11-C, 11-C2C, 12-B) G(2-A2C, 2-A2H)</p>
<p><u>NOVELTY</u>  Scratch resistant, surface defect-free, non-yellowing multilayer  clear and effect-producing paints comprise two or three layers, one  containing nanoparticles, that can be cured together or separately.</p> <p><u>DETAILED DESCRIPTION</u>  Scratch resistant, multi-layer clear paints (A) for a substrate  optionally with ground comprise at least one clear paint layer (I) of a  coating material cured thermally or by actinic radiation on the surface  of a substrate and partially cured and a second clear paint layer (II) )  of a coating material containing nanoparticles cured thermally or by  actinic radiation on the surface of the first layer, where layers (I) and</p>	<p>(II) are cured together. INDEPENDENT CLAIMS are included for:  (a) a paint as above but where layers (I) and (II) are fully cured  separately; (b) an effect-producing multilayer paint (B) comprising at  least one colored and/or effect-producing base paint layer (II) of a  coating material cured thermally or by actinic radiation on the surface  of a substrate and cured, layer (I) as above and partially cured and layer  (II) a above where layers (I), (II) and (III) are cured together; (c) a  paint as in (b) but where layer (III) is not cured before the application  of layer (I), layers (I) and (III) are cured together and layer (II) is then  applied and cured; (d) the production of the clear paints as detailed  above in the main claim and (a); (e) the production of the effect-  producing paints as detailed in (b) and (c); and (f) vehicles, plastic  articles, furniture and items for industrial and personal use, including  coils and containers, with a clear coating(s) as above.</p> <p><u>USE</u>  For vehicle paints and repairs, painting plastics and furniture and  industrial paints, including coil coatings and container coatings  (claimed).</p> <p> DE 19920801-A+ </p>

2a

#### ADVANTAGE

The products are resistant to scratching and weathering, hard, flexible and free of yellowing and surface defects.

#### SPECIFIC COMPOUNDS

The nanoparticles in layer (II) in (A) and (B) are  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{ZrO}$ .

#### EXAMPLE

PMMA as coated with a layer (I) prepared from a composition comprising 100 pts.wt.Ebecryl 5129 (RTM: urethane (meth)acrylate free of OH groups), 100 pts. Desmophen (RTM: polyester polyol), 2.5 pts. Irgacure 819 (RTM: photoinitiator) and Lucirin TPO (RTM: photoinitiator), 0.6 pts. UV absorbers, 50 pts. Roskydal 2545 (RTM: oligomeric acrylate with free NCO and acrylate groups) and 76 pts. microtalc as filler and diluted with a mixture of n-butyl acetate, n-butanol and Ektapro (RTM; solvent) and partially cured to give a 25-27  $\mu\text{m}$  thick coating. A second layer (II) was applied from a composition comprising 30 pts. wt. Ebecryl IRR351 (RTM: meth)oligomer), 10 pts. Servocure RTT 192 (RTM: reactive diluent), 10 pts. nanoparticles comprising 10 (0) pts.  $\text{SiO}_2$  (Aerosil; RTM) and

10 (0) pts. High Link OG 103-31 (RTM), 2 pts. Lucirin TPO (RTM: photoinitiator), 1 pt. Cyagard 1164L (RTM) and 0.05 pts. wetting agent filler and diluted with a mixture of n-butyl acetate, n-butanol and Ektapro (RTM; solvent) to a solids content of 30-40%. The layers were irradiated with UV radiation ( $1-3 \text{ J/cm}^2$ ) and thermally cured (10 minutes at  $90^\circ\text{C}$ ). After 100/500 turns with a Taber 5131 abrasion test, the loss of light permeability was 3/9 (8/22) %, cf. 30/41 for uncoated PMMA.

#### TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - Preferred Materials: Coating material for layer (I) comprises: (1) at least one component with (a) at least two functional groups crosslinkable using actinic radiation; and optionally (b) at least one functional group that can be thermally crosslinked with a complementary functional group (2b) in a second component; (2) at least one component with (a) at least two functional groups crosslinkable using actinic radiation; and (b) at least one functional group that can be thermally crosslinked with a complementary functional group (1b) in the first component; and optionally (3) a photoinitiator(s); (4) a thermal crosslinking initiator(s); (5) a reactive diluent(s) curable thermally or using actinic radiation; (6) a paint

|DE 19920801-A+/1

2001-041749/06

additive(s) and/or (7) a thermally curable component(s) (claimed).  
Functional groups (1a) and (2a) are olefinically unsaturated or epoxide  
groups, preferably olefinically unsaturated groups whereby (1b) are  
OH groups and (2b) are NCO groups (claimed). Preferably (1) is a  
urethane (meth)acrylate and (2) is a (meth)acrylate copolymer with  
free NCO groups and/or a (meth)acrylate functional polyisocyanate  
(claimed).  
(17pp2522DwgNo.0/0)

DE 19920801-A/2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 20 801 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**B 05 D 7/24**  
B 05 D 1/38  
C 08 J 3/28  
C 09 D 201/02

②① Aktenzeichen: 199 20 801.8  
②② Anmeldetag: 6. 5. 1999  
④③ Offenlegungstag: 16. 11. 2000

DE 199 20 801 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

⑦④ Vertreter:  
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

⑦② Erfinder:  
Allard, Euring Maxime, Dachstein, FR; Jaecques,  
Cyrille, Schweighouse, FR; Kauffer, Isabelle,  
Boersch, FR

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 197 25 984 A1  
EP 05 68 967 A2  
WO 98 51 747 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Hochkratzfeste mehrschichtige Lackierung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

⑤⑦ Hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierungen und diese enthaltende Mehrschichtlackierungen für grundier-  
te oder ungrundierte Substrate sind herstellbar, indem  
man

(1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktini-  
scher Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungs-  
stoff I auf die Oberfläche des Substrats oder naß-in-naß  
auf die Oberfläche einer Basislackschicht III appliziert und  
partiell aushärtet und

(2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktini-  
scher Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtba-  
ren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf  
die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wo-  
nach man

(3) die Klarlackschichten I und II sowie gegebenenfalls die  
Basislackschicht III gemeinsam mit aktinischer Strahlung  
und thermisch aushärtet.

In einer alternativen Ausführungsform können die Klar-  
lackschichten I gegebenenfalls zusammen mit den Basis-  
lackschichten III vollständig mit aktinischer Strahlung und  
thermisch ausgehärtet werden, wonach man die äußere  
Oberfläche der Klarlackschichten I aufraut, mit der Klar-  
lackschicht II beschichtet und dieser mit aktinischer Strah-  
lung sowie gegebenenfalls thermisch aushärtet.

DE 199 20 801 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung auf der Basis mindestens zweier mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoffe. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Ver-  
 5 wendung der neuen hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung in der Automobil- und -reparatlackierung, der industriellen Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, der Kunststofflackierung und der Möbellackierung. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Klarlackierungen.

Automobilkarosserien, Kunststoffteile für Automobile oder Haushaltsgeräte und industrielle Bauteile werden heutzutage durch eine Klarlackierung geschützt. Hierbei kann die Klarlackierung als alleinige Lackschicht verwendet werden oder die oberste Schicht einer mehrschichtigen Decklackierung bilden.

Insbesondere Automobilkarosserien sind größtenteils mit einem mehrschichtigen Decklackaufbau versehen. Als letzte Überzugsschicht werden häufig Klarlacke aufgetragen. Hierfür kommen die üblichen und bekannten Einkomponenten (1K)-, Zweikomponenten (2K)-, Mehrkomponenten (3K, 4K)-Pulver- oder Pulverslurry-Klarlacke oder UV-härtbare  
 15 Klarlacke in Betracht.

Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 beschrieben.

Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990 bekannt.

Ein Pulverlack, welcher thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbar ist, ist aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 844 286 bekannt. Er enthält ein ungesättigtes Bindemittel und ein zweites hiermit copolymerisierbares Harz sowie einen Photoinitiator und einen thermischen Initiator und ist somit thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbar. Allerdings wird dieser Dual Cure-Pulverlack als pigmentierter Decklack verwendet, welcher an der Oberfläche mit UV-Licht  
 25 und in den substratnahen Bereichen thermisch gehärtet wird. Ob dieser bekannte Pulverlack auch für die Herstellung von Klarlacksschichten, insbesondere in Mehrschichtlackierungen tauglich ist, läßt sich der Patentschrift nicht entnehmen.

Bei Pulverslurry-Lacken handelt es sich um Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen. Derartige Slurries sind beispielsweise in der US Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und  
 30 DE-A-196 13 547 und der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

Jeder dieser Klarlacke weist spezifische Stärken und Schwächen auf. So erhält man mit Hilfe dieser Klarlacke Mehrschichtlackierungen, die den optischen Anforderungen genügen. Indes sind die kratzfesten Einkomponenten(1K)-Klarlacke manchmal nicht genügend witterungsbeständig, wogegen die witterungsbeständigen Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke oftmals nicht genügend kratzfest sind. Manche Einkomponenten(1K)-Klarlacke sind zwar kratzfest und witterungsstabil, weisen aber in Kombination mit häufig angewandten Wasserbasislacken Oberflächenstörungen wie Schrumpf (wrinkling) auf.

Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke und UV-härtbare Klarlacke dagegen weisen eine nicht völlig befriedigende  
 40 Zwischenschichthaftung auf, ohne daß die Probleme der Kratzfestigkeit oder der Etchbeständigkeit völlig gelöst wären.

Aus der EP-A-0 568 967 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen bekannt, bei dem eine thermisch härtpbare Klarlacksschicht nach dem Naß-in-naß-Verfahren auf eine pigmentierte Basislackschicht aufgetragen wird, wonach die beiden Schichten in der Wärme gemeinsam ausgehärtet werden. Auf die ausgehärtete Klarlacksschicht wird anschließend mindestens eine weitere Klarlacksschicht auf der Basis von mit aktinischer Strahlung härtpbaren Beschichtungsstoffen aufgetragen und mit aktinischer Strahlung oder mit aktinischer Strahlung und thermisch ausgehärtet.  
 45 Dieses Verfahren liefert Klarlacküberzüge von hoher Chemikalienfestigkeit und optischer Qualität. Indes ist die Kratzfestigkeit nicht befriedigend.

Außerdem geht aus der EP-A-0 568 967 ein Verfahren hervor, bei dem ein mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff auf die pigmentierte Basislackschicht aufgetragen und ausgehärtet wird. Anschließend wird eine weitere Schicht desselben Beschichtungsstoffs appliziert und mit aktinischer Strahlung gehärtet. Es resultiert zwar eine hochglänzende Oberfläche ohne wahrnehmbare Struktur, indes vergilbt der betreffende Klarlacküberzug. Auch die Kratzfestigkeit läßt nach wie vor zu wünschen übrig.

In neuerer Zeit wurden sogenannte Sol-Gel-Klarlacke auf Basis von siloxanhaltigen Lackformulierungen entwickelt, die durch Hydrolyse und Kondensation von Silanverbindungen erhalten werden. Diese Lacke, die als Überzugsmittel für Beschichtungen von Kunststoffen verwendet werden, werden beispielsweise in den deutschen Patentschriften DE-A-  
 55 43 03 570, 34 07 087, 40 11 045, 40 25 215, 38 28 098, 40 20 316 oder 41 22 743 beschrieben.

Sol-Gel-Klarlacke verleihen Kunststoff-Substraten wie z. B. Brillengläsern oder Motorradhelm-Visieren eine sehr gute Kratzfestigkeit. Diese Kratzfestigkeit wird von den bekannten OEM (Original Equipment Manufacturing)-Klarlacken, die üblicherweise bei der Erstlackierung von Fahrzeugen verwendet werden, nicht erreicht. Seitens der Automobilindustrie wird nun die Anforderung gestellt, diese verbesserte Kratzfestigkeit auch auf die bei der Lackierung von Automobilen verwendeten Klarlacksschichten zu übertragen. Hierbei sollen vor allem die besonders stark beanspruchten Teile der Automobilkarosserien wie Motorhaube, Stoßfänger, Schweller oder Türen im Bereich der Türgriffe besser geschützt werden.

Der Ersatz der üblicherweise in der Automobillackierung eingesetzten OEM-Klarlacke oder OEM-Pulverslurry-Klarlacke durch Sol-Gel-Klarlacke ist indes nicht ohne weiteres möglich, weil sie hierfür z. B. zu spröde sind oder weil bei dem Versuch, sie an die OEM-Anforderungen anzupassen, häufig nur schlechte optische Eigenschaften (Appearance) erzielt werden. Des weiteren können sie nicht in Dicken > 8 bis 10 µm appliziert werden. Außerdem können Bestandteile der Sol-Gel-Klarlacke bei ihrer Trocknung und/oder Härtung wegschlagen, d. h., sie werden vom Substrat absorbiert,

wodurch die Härte der betreffenden Klarlackschichten verloren geht. Vor allem aber sind die Sol-Gel-Klarlacke zu teuer.

Der ökonomisch günstigere Einsatz der Sol-Gel-Klarlacke als zusätzliche Überzugsschicht über die bisher verwendeten Klarlacke ergibt Haftungsprobleme innerhalb der mehrschichtigen Klarlackierung zwischen der Klarlackschicht und der Sol-Gel-Schicht, die insbesondere nach Steinschlag und bei Belastung durch Schwitzwasser auftreten. Dieses Problem wird in manchen Fällen noch dadurch verstärkt, daß auch die Haftung zwischen der Klarlackschicht und dem Substrat in Mitleidenschaft gezogen wird.

Diese Probleme können bis zu einem gewissen Grad dadurch gelöst werden, daß man die Klarlackschicht, welche mit dem Sol-Gel-Klarlack überzogen werden soll, nur teilweise aushärtet, so daß der Sol-Gel-Überzug bei dem gemeinsamen Aushärten gewissermaßen chemisch auf der Klarlackschicht verankert werden kann. Indes erfordert die zweite Klarlackschicht für ihre Aushärtung eine lange Ofentrocknungszeit, was ein erheblicher Nachteil ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue mehrschichtige Klarlackierung bereitzustellen, welcher die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern in einfacher Weise herstellbar, hochkratzfest, witterungsstabil, vergilbungsfrei, hart, flexibel und von Oberflächenstörungen frei ist, auf allen Substraten sowie innerhalb der Klarlackierung eine hohe Haftung aufweist und sich in der für einen hervorragenden optischen Gesamteindruck notwendigen hohen Schichtdicke herstellen läßt. Außerdem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein neues Verfahren der Herstellung solcher ein- oder mehrschichtiger Klarlackschichten aus mindestens zwei mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen bereitzustellen.

Demgemäß wurde die neue hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung A für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, welches herstellbar ist, indem man

- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff T auf die Oberfläche des Substrats appliziert und partiell aushärtet und
- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (3) die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

Als Alternative hierzu wurde die weitere neue hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung A für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, welche herstellbar ist, indem man

- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert, aushärtet und aufräut,
- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (3) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

Die beiden neuen hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierungen A werden im folgenden als die "erfindungsgemäßen Klarlackierungen A" bezeichnet.

Des weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung A auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat gefunden, bei dem man

- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und partiell aushärtet und
- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (3) die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

Als Alternative hierzu wurde das weitere neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung A auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat gefunden, bei dem man

- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert, aushärtet und aufräut,
- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (3) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

Die beiden neuen Verfahren zur Herstellung von hochkratzfesten Klarlackierungen A werden im folgenden als "erfindungsgemäße Verfahren A" bezeichnet.

Außerdem wurde die neue hochkratzfeste farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, welche herstellbar ist, indem man

- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert und partiell aushärtet und
- (3) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren

Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man (4) die Basislackschicht(en) III und die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

5 Als Alternative hierzu wurde des weiteren die neue hochkratzfeste farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, welche herstellbar ist, indem man

- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- 10 (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert,
- (3) die Basislackschicht III und Klarlackschicht(en) I gemeinsam thermisch und mit aktinischer Strahlung aushärtet,
- 15 (4) die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I aufraut,
- (5) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (6) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

20 Im folgenden werden die neuen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen B als "erfindungsgemäße Mehrschichtlackierungen B" bezeichnet.

Darüber hinaus wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat gefunden, bei dem man

- 25 (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert und partiell aushärtet und
- 30 (3) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (4) die Basislackschicht(en) III und die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

35 Als Alternative hierzu wurde das weitere neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat gefunden, bei dem man

- 40 (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert,
- (3) die Basislackschicht III und Klarlackschicht(en) I gemeinsam thermisch und mit aktinischer Strahlung aushärtet,
- 45 (4) die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I aufraut,
- (5) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- 50 (6) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

Im folgenden werden die beiden neuen Verfahren als "erfindungsgemäße Verfahren B" bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "thermische Härtung" die durch Hitze initiierte Härtung einer Lackschicht aus einem Beschichtungsstoff, bei der üblicherweise ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel angewandt wird. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die Vernetzungsmittel in 55 die Bindemittel bereits eingebaut, spricht man auch von Selbstvernetzung. Erfindungsgemäß ist die Fremdvernetzung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt angewandt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung Elektronenstrahlung oder vorzugsweise UV-Strahlung zu verstehen. Die Härtung durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch radikalische oder kationische Photoinitiatoren initiiert und ist ihrem Mechanismus nach eine radikalische oder kationische Photopolymerisation.

60 Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von "Dual Cure".

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die sehr komplexe Aufgabe, welche der Erfindung zugrunde liegt mit Hilfe der erfindungsgemäßen Klarlackierung A und der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung B sowie der erfindungsgemäßen Verfahren zu ihrer Herstellung gelöst werden konnte. Besonders überraschend ist, daß nicht nur die Zwischenschichthaftung innerhalb der erfindungsgemäßen Klarlackierung A, sondern auch die Haftung zu der Basislackschicht III innerhalb der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung B weit über das bekannte Maß hinaus verbessert sind. Dabei weisen die erfindungsgemäße Klarlackierung A und



die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung B hervorragende optische Eigenschaften auf, insbesondere eine hohe Fülle, hohe DOI-Werte, einen hohen Glanz und keine Vergilbung. Aufgrund der Dual Cure-Härtung können auch komplexe Bauteile und Formteile in ihren Schattenbereichen in einfacher Weise vollständig ausgehärtet werden. Bei alledem sind die erfindungsgemäße Klarlackierung A und die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung B von einer hervorragenden Witterungs- und Chemikalienstabilität. Nicht zuletzt aber sind sie außerordentlich kratzfest und widerstehen sogar der Behandlung mit Stahlwolle. Vor allem aber werden sie nicht durch die üblicherweise in Autowaschanlagen angewandten Vorrichtungen geschädigt.

Die erfindungsgemäße Klarlackierung A eignet sich hervorragend für die Lackierung eines grundierten oder ungrundierten Substrats.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die einer kombinierten Härtung unter Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung zugänglich sind in Betracht, das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist die erfindungsgemäße Klarlackierung A auch für Anwendungen außerhalb der Automobillackierung geeignet, insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen oder Felgen. Insbesondere ist die erfindungsgemäße Klarlackierung A als Überzug von Basislacken geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie. Besonders geeignet ist sie als Klarlackierung über Wasserbasislacken auf Basis von Polyestern, Polyurethanharzen und Aminoplastharzen, insbesondere im Rahmen der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung B.

Mit der erfindungsgemäßen Klarlackierung A oder der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung B können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es kann auch für die Beschichtung von üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffen zum Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen werden.

Die erfindungsgemäße Klarlackierung A ist herstellbar, indem man in einem ersten Verfahrensschritt mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert.

Somit kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung lediglich eine Klarlackschicht I aus dem Beschichtungsstoff I aufgetragen werden. Es können jedoch zwei oder mehr solcher Klarlackschichten I appliziert werden. Hierbei können jeweils unterschiedliche Beschichtungsstoffe I für den Aufbau der Klarlackschichten I angewandt werden. In den allermeisten Fällen wird indes das angestrebte Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Klarlackierung A mit einer Klarlackschicht I erzielt.

Die Klarlackschicht I wird in einer Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung in der fertigen erfindungsgemäßen Klarlackierung A eine Trockenschichtdicke von 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 55 und insbesondere 20 bis 35 µm resultiert.

Die Applikation des Beschichtungsstoffs I zum Zwecke der Herstellung der Klarlackschicht I kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80°Celsius durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs I und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff I nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff I selbst, betrieben wird.

Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs I und des Overspray vermieden.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden auch bei der Herstellung der Klarlackschicht II oder der Basislackschicht III sowie gegebenenfalls weiterer Lackschichten im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahren A oder B angewandt werden.

Erfindungsgemäß wird die Klarlackschicht I nach ihrer Applikation partiell ausgehärtet. Methodisch gesehen unterscheidet sich die partielle Aushärtung nicht von einer üblicherweise erfolgenden vollständigen Aushärtung einer Lackschicht. Es wird hierbei lediglich so lange vernetzt, daß die Klarlackschicht I einerseits eine für die Zwecke der erfindungsgemäßen Verfahren A oder B ausreichende Dimensionsstabilität und andererseits genügend der nachstehend beschriebenen vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen (a11) und (a21) und/oder (a12) und (a22) (komplementäre funktionelle Gruppen) für die Nachvernetzung und für die Zwischenschichthaftung aufweist. Das Ausmaß der partiellen Aushärtung kann daher breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Einzelfalls. Es kann indes vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens und/oder anhand einfacher Vorversuche ermittelt werden. Vorzugsweise werden 0,5 bis 99,5, besonders bevorzugt 1 bis 99, ganz besonders bevorzugt 2 bis 90 und insbesondere 3 bis 80 Mol-% der in dem Beschichtungsstoff I vorhandenen vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen umgesetzt. Ganz be-

sonders bevorzugt ist es, wenn die Klarlackschicht I nach ihrer partiellen Aushärtung noch klebrig ist.

Erfindungsgemäß kann Klarlackschicht I mit aktinischer Strahlung oder thermisch oder mit aktinischer Strahlung und thermisch partiell ausgehärtet werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil die Klarlackschicht I mit aktinischer Strahlung partiell auszuhärten, weil hierbei der Vernetzungsgrad besonders gut über den Eintrag von Strahlungsenergie gesteuert werden kann.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Klarlackschicht I oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Beschichtungsstoff mit überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel appliziert worden ist. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80°Celsius unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Klarlackschicht I eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Erfindungsgemäß erfolgt die Aushärtung mit aktinischer Strahlung mit UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Klarlackschicht I gewährleistet werden.

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschnidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U. V. and E. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die (partielle) Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 80 bis 100°C und insbesondere 90 bis 100°C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100°C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180°C, vorzugsweise 160°C und insbesondere 140°C nicht zu überschreiten.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden.

Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden auch bei der Herstellung der Klarlackschicht II oder der Basislackschicht III sowie gegebenenfalls weiterer Lackschichten im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahren A oder B angewandt werden.

Der erfindungsgemäß für die Herstellung der Klarlackschicht I zu verwendende Beschichtungsstoff I enthält mindestens einen Bestandteil (a1) mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (a11), welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen.

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen (a11) sind Epoxidgruppen oder olefinisch ungesättigte Doppelbindungen, wie sie in Vinyl-, Allyl-, Cinnamoyl-, Methacryl- oder Acrylgruppen, insbesondere Methacryl- oder Acrylgruppen, vorliegen. Bekanntermaßen werden die Epoxidgruppen für die kationische Photopolymerisation verwendet, wogegen die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen in der Hauptsache für die radikalische Photopolymerisation in Betracht kommen. Erfindungsgemäß kann der Bestandteil (a1) Epoxidgruppen und olefinische Doppelbindungen enthalten, so daß er nach beiden Mechanismen der Vernetzung mit aktinischer Strahlung unterworfen werden kann. Es ist indes von Vorteil, ausschließlich olefinisch ungesättigte Doppelbindungen der genannten Art als funktionelle Gruppen (a11) zu verwenden.

Des weiteren kann der erfindungsgemäß zu verwendende Bestandteil (a1) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei funktionelle Gruppen (a12), welche mit den komplementären funktionellen Gruppen (a22) des nachstehend beschriebenen Bestandteils (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können, enthalten.

Beispiele geeigneter komplementärer funktioneller Gruppen (a12) und (a22) ergeben sich aus der nachfolgenden Übersicht, worin R für organische Gruppen steht.

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen (a12) und (a22) im

Bestandteil (a1) und Bestandteil (a2)

oder

Bestandteil (a2) und Bestandteil (a1)

-SH

-C(O)-OH

-NH<sub>2</sub>

-C(O)-O-C(O)-

-OH

-NCO

-NH-C(O)-OR

-CH<sub>2</sub>-OH

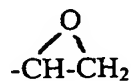
-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>

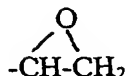
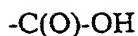
-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)<sub>2</sub>

-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)

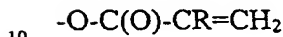
-NH-C(O)-NR<sub>2</sub>

= Si(OR)<sub>2</sub>

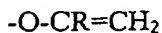




5



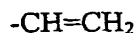
10



15



20



25 Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen (a12) und (a22) richtet sich zum einen danach, daß sie keine unerwünschten durch aktinische Strahlung initiierten Reaktionen eingehen oder die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die thermische Härtung erfolgen soll. Hierbei ist es, insbesondere im Hinblick auf thermisch sensible Substrate wie Kunststoffe, erfindungsgemäß von Vorteil, einen Temperaturbereich zu wählen, welcher 100°C, insbesondere 80°C nicht überschreitet. Im Hinblick auf diese Rahmenbedingungen haben sich Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen als komplementäre funktionelle Gruppen als vorteilhaft erwiesen, weswegen sie erfindungsgemäß bevorzugt angewandt werden. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen (a12) und die Isocyanatgruppen als funktionelle Gruppen (a22) verwendet werden.

30 Sofern in dem Bestandteil (a1) keine funktionelle Gruppe (a12) vorhanden ist, ist in dem Beschichtungsstoff I zwingend mindestens ein thermisch härtpbarer Bestandteil (a7) der nachstehend im Detail beschrieben wird, enthalten.

35 Demnach handelt es sich bei dem besonders vorteilhaften Bestandteil (a1) um eine mit aktinischer Strahlung oder thermisch härtpbare oligomere oder polymere Verbindung, welche ggf. mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei Hydroxylgruppe(n) (a12) und mindestens zwei und insbesondere drei (Meth)Acrylgruppen (a11) enthält.

40 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer oligomeren Verbindung eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel 2 bis 15 sich wiederholende Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Unter einer polymeren Verbindung wird dagegen eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel mindestens 10 sich wiederholende Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt auch als Bindemittel oder Harze bezeichnet.

45 Im Unterschied dazu ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einer niedermolekularen Verbindung, eine Verbindung zu verstehen, welche sich im wesentlichen nur von einer Grundstruktur oder einer Monomereinheit ableitet. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt im allgemeinen auch als Reaktivverdünner bezeichnet.

Die als Bindemittel (a1) eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf. Bevorzugt weisen sie ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen sie bei 23°C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPa · s auf. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 15 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I angewandt.

50 Beispiele geeigneter Bindemittel oder Harze (a1) entstammen den Oligomer- und/oder Polymerklassen der (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymeren, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten, Polyestern, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten, Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und Phosphazenenacrylaten und den entsprechenden Methacrylaten. Bevorzugt werden Bindemittel (a1) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate, Phosphazenen(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt Urethan(meth)acrylate, insbesondere aliphatische Urethan(meth)acrylate, eingesetzt.

60 Die Urethan(meth)acrylate (a1) werden erhalten durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

65 Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxyalkylester werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

1) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und

2) die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

Außerdem ist es möglich, die Urethan(meth)acrylate (a1) herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt. Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Urethan(meth)acrylate (a1) sind bekannt (vgl. z. B. EP-A-204 161).

Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate (a1) ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanat-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkeittigen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-Atomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Als Beispiele für geeignete Urethan(meth)acrylate (a1) seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen polyfunktionalen aliphatischen Urethanacrylate genannt:

- Crodamer® UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, Großbritanniens;
- Genomer® 4302, 4235, 4297 oder 4316 der Firma Rahn Chemie, Schweiz;
- Ebecryl® 284, 294, IRR351, 5129 oder 1290 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- Roskydal® LS 2989 oder LS 2545 oder V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland;
- Viakün® VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich; oder
- Laromer® 8861 der Firma BASF AG sowie davon abgewandelte Versuchsprodukte.

Ein Beispiel für ein geeignetes Polyphosphazenen(meth)acrylat (a1) ist das Phosphazendimethacrylat der Firma Idemitsu, Japan.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff I enthält des weiteren einen Bestandteil (a2).

Auch bei diesem Bestandteil (a2) handelt es sich um ein Harz im Sinne der vorstehend bei der Beschreibung der Harze (a1) aufgeführten Definition. Somit entstammen auch die Harze (a2) aus den vorstehend beschriebenen Oligomer- und Polymerklassen. Von Vorteil sind hierbei die (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymere, welche daher erfindungsgemäß bevorzugt als Harze (a2) verwendet werden.

Vorzugsweise werden die Harze (a2) in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 15 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I angewandt.

Die Harze (a2) enthalten mindestens zwei, insbesondere mindestens drei funktionelle Gruppen (a21), welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a21) sind die vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen (a11).

Des weiteren enthalten die Harze (a2) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei funktionelle Gruppen (a22), welche der thermischen Vernetzung dienen. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen dieser Art lassen sich der vorstehenden Übersicht entnehmen. Isocyanatgruppen sind hierbei besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt als funktionelle Gruppen (a22) verwendet. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Harze (a2) einen Gehalt von Isocyanatgruppen (a22) von 7 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-% und insbesondere 9 bis 17 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Harz (a2), aufweisen.

Beispiele geeigneter Harze (a2) der vorstehend beschriebenen Art werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-5,234,970, EP-A-0 549 116 oder EP-A-0 618 244 beschrieben.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff I kann mindestens einen Photoinitiator (a3) enthalten. Wenn der Beschichtungsstoff I bzw. die Klarlackschicht I mit UV-Strahlung vernetzt werden soll, ist die Verwendung eines Photoinitiators (a3) im allgemeinen notwendig. Sofern sie mitverwendet werden, sind sie in dem Beschichtungsstoff I bevorzugt in Anteilen von 0,1 bis 10 Gew.-%, 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I, enthalten.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoinether oder Phosphinnoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Neben den Photoinitiatoren (a3) können übliche Sensibilisatoren wie Anthracen in wirksamen Mengen verwendet werden.

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff I mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung (a4) enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120°C Radikale, welche die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide,

Peroxocarbonsäuren, Peroxidcarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakol-silylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungsprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Lackschicht führen könnten. Sofern sie mit verwendet werden, liegen ihre Mengen im allgemeinen zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere

5 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I.  
Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff I mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner (a5) enthalten.

Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner (a5) sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen ge-

10 wonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind.  
Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbornen oder 7-Oxanorbornen.

Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C<sub>5</sub>-Schnitt).

15 Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole (a5) weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht Mw von 600 bis 1100 auf.

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner (a5) sind hypervernetzte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethyloläthan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-hydroxymethylbutandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hypervernetzter und dendrimerer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

25 Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner (a5) sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel, welche als Reaktivverdünner (a5) verwendet werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester oder 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z. B. Ethoxyethylpropionat, Isopropoxypropanol oder Methoxypropylacetat genannt.

Als Reaktivverdünner (a5), welche mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können, werden beispielsweise 35 (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u. ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, die in der EP-A-250 631 beschrieben, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxibutylene-Struktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

40 Bevorzugt werden als Reaktivverdünner (a5) Mono- und/oder Diacrylate, wie z. B. Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887 der Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akcros Chemicals Ltd., GB, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

50 Sofern sie mit verwendet werden, werden die Reaktivverdünner (a5) in einer Menge von vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 65 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I, angewandt.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv (a6) in wirksamen Mengen, d. h. in Mengen vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Gew.-% und insbesondere bis 55 zu 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I, enthalten.

Beispiele geeigneter Lackadditive (a6) sind

- UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- 60 - Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder Lithiumdecanoat;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- 65 - Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren

- und deren Copolymere oder Polyurethane;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- transparente Pigmente wie Siliziumdioxid;
- Flammenschutzmittel oder
- Mattierungsmittel.

5

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (a6) werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

10

Nicht zuletzt kann der Beschichtungsstoff I mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a7) in untergeordneten Mengen enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter "untergeordneten Mengen" Mengen zu verstehen, welche die Dual Cure-Eigenschaften des Beschichtungsstoffs I nicht nachteilig beeinflussen, sondern in vorteilhafter Weise variieren. Sofern sie mit verwendet werden, soll ihr Anteil an dem Beschichtungsstoff I im allgemeinen 40 Gew.-%, vorzugsweise 35 Gew.-% und insbesondere 30 Gew.-% nicht überschreiten.

15

Beispiele geeigneter Bestandteile (a7) sind die von den thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen her bekannten Bindemittel und Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Bindemittel (a7) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte vorteilhaft sind.

20

Geeignete Bindemittel (a7) werden beispielsweise unter den Handelsnamen Desmophen® 650, 2089, 1100, 670, 1200 oder 2017 von der Firma Bayer, unter den Handelsnamen Priplas oder Pripol® von der Firma Unigema, unter den Handelsnamen Chempol® Polyester oder Polyacrylat-Polyol von der CCP, unter den Handelsnamen Crodapol® 0-85 oder 0-86 von der Firma Croda oder unter dem Handelsnamen Formrez® ER417 von der Firma Witco vertrieben.

25

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind blockierte Di- und/oder Polyisocyanate.

Beispiele geeigneter Di- und/oder Polyisocyanate für die Herstellung der blockierten Derivate (a7) sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 100 bis 2000 mPa · s (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

30

35

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere; die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

40

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z. B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylen-diisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

50

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylen-diisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.

55

Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

60

- Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- Lactame, wie  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\delta$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam oder  $\beta$ -Propiolactam;
- aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methyl-ester oder Acetylacetone;
- Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether,

65



Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;

v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzotriazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;

vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;

vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;

viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;

ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;

x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;

xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;

xii) Imine wie Ethylenimin;

xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;

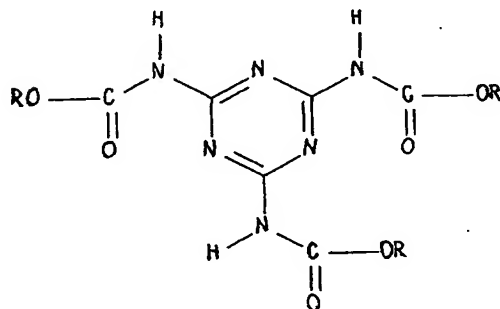
xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;

xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder

xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie

Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

Als Vernetzungsmittel (a7) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der allgemeinen Formel 5



eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (a7) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel (a7) verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben. Überdies können die Aminoplastharze auch als Bindemittel (a11) in der Basisfarbe (A1) verwendet werden.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind Polyanhydride, insbesondere Polysuccinsäureanhydrid.

Wenn der Beschichtungsstoff I ein Harz (a1) enthält, welches keine funktionellen Gruppen (a12) aufweist, ist der Bestandteil (a7) in dem Beschichtungsstoff I zwingend enthalten.

Erfindungsgemäß ist es hierbei von Vorteil, wenn zu diesem Zweck die vorstehend beschriebenen Bindemittel (a7) verwendet werden.

Insgesamt ist es für den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff von Vorteil, wenn die komplementären funktionellen Gruppen (a12) und (a22), insbesondere Hydroxylgruppen und die Isocyanatgruppen, in einem molaren Verhältnis von OH/NCO von 0,5 bis 2 : 1, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 : 1, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 1,2 : 1 und insbesondere 0,8 bis 1,0 : 1 vorliegen.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff I kann in unterschiedlichen Formen vorliegen. So kann er bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile als flüssiger Beschichtungsstoff I vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und/oder Wasser ist. Indes kann es sich bei dem Beschichtungs-



stoff I um eine Lösung oder Dispersion der vorstehend beschriebenen Bestandteile in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln handeln. Des weiteren kann der Beschichtungsstoff I bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverklarlack I sein. Dieser Pulverklarlack I kann gegebenenfalls in Wasser dispergiert werden, wodurch ein Pulverslurry-Klarlack I resultiert. Dabei kann der Beschichtungsstoff I, wenn es die Reaktivität seiner Bestandteile (a1) und/oder (a7) einerseits und (a2) andererseits zuläßt, ein Einkomponentensystem sein. Besteht indes die Gefahr, daß die genannten Bestandteile vorzeitig thermisch vernetzen, empfiehlt es sich den Beschichtungsstoff I als Zwei- oder Mehrkomponentensystem auszulegen, bei dem zumindest der Bestandteil (a2) getrennt von den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der Verwendung zu diesen hinzugegeben wird.

Im zweiten Verfahrensschritt wird auf die partiell ausgehärtete Klarlackschicht I eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II appliziert.

Auch der Beschichtungsstoff II kann als Flüssigkeit, Lösung, Dispersion, Pulverklarlack oder Pulverslurry-Klarlack I vorliegen. Für seine Applikation kommen die vorstehend bei dem Beschichtungsstoff I beschriebenen Methoden zur Anwendung. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, den Beschichtungsstoff II in einer Naßschichtdicke aufzutragen, daß nach der Härtung die Klarlackschicht II in der erfindungsgemäßen Klarlackierung A eine Trockenschichtdicke von vorzugsweise 2 bis 15, besonders bevorzugt 3 bis 10 und insbesondere 4 bis 8 µm hat.

Die wesentlichen Bestandteile des Beschichtungsstoffs II sind Nanopartikel, insbesondere solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid. Sie weisen eine Teilchengröße < 50 nm auf und haben keinen Mattierungseffekt. Bevorzugt werden Nanopartikel auf der Basis von Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid verwendet.

Beispiele geeigneter Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid sind pyrogene Siliziumdioxide, welche unter dem Handelsnamen Aerosil® VP8200, VP721 oder R972 von der Firma Degussa oder den Handelsnamen Cab O Sil® TS 610, CT 1110F oder CT 1110G von der Firma CABOT vertrieben werden.

Im allgemeinen werden diese Nanopartikel in der Form von Dispersionen in mit aktinischer Strahlung härtbaren Monomeren wie die vorstehend beschriebenen Reaktivverdünner (a5) vertrieben. Beispiele geeigneter Monomere, welche für den vorliegenden Verwendungszweck besonders gut geeignet sind, sind alkoxyliertes Pentaerythritetra- oder -triacrylat, Ditrimehtylolpropan-tetra- oder -triacrylat, Dineopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Trishydroxyethylisocyanurattriacyrat, Dipentaerythritpenta- oder -hexaacrylat oder Hexandioldiacrylat. Im allgemeinen enthalten diese Dispersionen die Nanopartikel in einer Menge von, jeweils bezogen auf die Dispersionen, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 25 bis 50 Gew.-%.

Ein Beispiel für eine erfindungsgemäß besonders gut geeignete Dispersion von Nanopartikeln ist die Dispersion, welche unter dem Handelsnamen High Link® OG 103-31 von der Firma Clariant Hoechst vertrieben wird.

Die Dispersionen der Nanopartikel sind in dem Beschichtungsstoff II vorteilhafterweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs II, enthalten.

Des weiteren enthält der Beschichtungsstoff II ein mit aktinischer Strahlung härtbares Harz. Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtpbarer Harze entstammen den Oligomer- und Polymerklassen, welche vorstehend bei dem Harz (a1) beschrieben werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die im Beschichtungsstoff II verwendeten Harze keine funktionellen Gruppen (a12) oder (a22) aufweisen. Von diesen Harzen weisen die Urethan(meth)acrylate und die (Meth)Acrylatoligomere besondere Vorteile auf und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

Das Harz wird vorteilhafterweise in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs II, angewandt.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff II die vorstehend bei dem Beschichtungsstoff I beschriebenen Bestandteile (a3), (a4), (a5), (a6) und/oder (a7) in den dort angegebenen Mengen enthalten.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise werden in dem Verfahrensschritt 3 die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch ausgehärtet. Auch hierbei kommen die vorstehend beider partiellen Aushärtung der Klarlackschicht I beschriebenen Methoden und Vorrichtungen zur Anwendung.

In dem alternativen erfindungsgemäßen Verfahren A, welches insbesondere für die Automobilreparatlackierung besondere Vorteile hat, wird oder werden die applizierten Klarlackschicht(en) I im ersten Verfahrensschritt nicht partiell sondern vollständig ausgehärtet, wobei die vorstehend beschriebenen Methoden und Vorrichtungen zur Anwendung kommen. Anschließend wird die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I aufgeraut. Hierbei kommen die üblichen und bekannten Aufrauhmethoden wie Schleifen mit Sandpapier oder Stahlwolle oder Feilen oder Bürsten in Betracht. Hiernach wird im zweiten Verfahrensschritt die vorstehend beschriebene Klarlackschicht II appliziert und mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch ausgehärtet, wobei auch hier wieder die vorstehend beschriebenen Methoden und Vorrichtungen zur Anwendung kommen.

Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Klarlackschichten A, welche vorzugsweise mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren A hergestellt werden, können auch Bestandteil der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen B sein. Vorteilhafterweise werden diese mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren B hergestellt.

Zu diesem Zweck wird oder werden die Klarlackschicht(en) I im ersten Verfahrensschritt nicht auf die grundierten oder ungrundierten Substrate, sondern auf mindestens eine hierauf befindliche farb- und/oder effektgebende Basislack-schicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III appliziert.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die Klarlackschicht(en) I nach dem Naß-in-naß-Verfahren auf die getrocknete oder abgelüftete, indes nicht ausgehärtete Basislack-schicht III aufzutragen.

Hiernach werden in einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens B die Basislack-schicht(en) III und die Klarlackschicht(en) I partiell ausgehärtet. Danach wird im dritten Verfahrensschritt die Klarlackschicht II appliziert, wonach man die Basislack-schicht(en) III, Klarlackschicht(en) I und Klarlackschicht II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

In der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens B werden im dritten Verfahrensschritt die Basislack-schicht(en) III und die Klarlackschicht(en) I vollständig ausgehärtet, wonach man die äußere Oberfläche im vierten Ver-

fahrendsschritt der Klarlackschicht(en) I aufräumt. Hiernach wird im fünften Verfahrensschritt die Klarlackschicht II appliziert und im sechsten Verfahrensschritt vollständig ausgehärtet.

Als Beschichtungsstoff III für die Herstellung der Basislackschicht III kommen die üblichen und bekannten Basislacke, insbesondere Wasserbasislacke, in Betracht.

5 Beispiele geeigneter Wasserbasislacke sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747, EP-A-0 401 565, EP-B-0 730 613 oder WO 95/14721 bekannt.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren B können – wie bereits erwähnt – alle vorstehend bei dem Beschichtungsstoff I beschriebenen Applikations-, Härtings- und Aufbaumethoden und -vorrichtungen zur Anwendung kommen.

15 Die erfindungsgemäßen Klarlackschichten A und die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen B weisen aufgrund ihrer glasartigen Oberfläche eine außerordentlich hohe Kratzfestigkeit auf. Diese vorteilhafte Eigenschaft wird ergänzt durch ein hervorragendes optisches Eigenschaftsprofil sowie eine hervorragende Witterungsbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit. Dadurch werden Kraftfahrzeuge, Kunststoffteile, Möbel und sonstige Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch, inklusive Coils und Container, welche mindestens eine erfindungsgemäße Klarlackierung A und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung B enthalten, in ihrem Wert, ihren Gebrauchseigenschaften und ihrer Gebrauchsdauer Produkten, welche nur herkömmliche Lackierungen enthalten, überlegen.

#### Beispiele 1 und 2 und Vergleichsversuch V1

25 Die Herstellung erfindungsgemäßer Klarlackierungen A (Beispiele 1 und 2) sowie einer nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung (Vergleichsversuch V1)

Bei den Beispielen 1 und 2 und bei dem Vergleichsversuch V1 wurde jeweils eine Klarlackschicht I aus einem Beschichtungsstoff I auf Prüftafeln aus PMMA appliziert, während 6 min vorgetrocknet und durch UV-Strahlung einer Energie von 1 bis 2 millijoules/cm<sup>2</sup> teilweise ausgehärtet. Die Klarlackschicht I wurde in allen Fällen in einer solchen Naßschichtdicke aufgetragen, daß in den vollständig ausgehärteten Klarlackschichten der Beispiele 1 und 2 und des Vergleichsversuchs V1 eine Trockenschichtdicke von 25 bis 27 µm resultierte.

Der Beschichtungsstoff I bestand aus 100 Gewichtsteilen eines Urethan(meth)acrylats, welches frei von Hydroxylgruppen war (Ebecryl® 5129 der Firma UCB), 100 Gewichtsteilen eines Polyesterpolyols (Desmophen® der Firma Bayer AG), 2,5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Photoinitiators (Irgacure® 819 der Firma Ciba und Lucirin® TPO der Firma BASF AG), 0,6 Gewichtsteilen eines handelsüblichen UV-Absorbers und Lichtschutzmittels (Mischung aus Tinuvin® 400 und Neutral-HALS der Firma Ciba sowie einem sterisch gehinderten Phenol) und 50 Gewichtsteilen eines handelsüblichen oligomeren Acrylats mit freien Isocyanatgruppen und Acrylatgruppen (Roskydal® 2545 der Firma Bayer AG). Der Beschichtungsstoff I wurde für die Applikation mit einem geeigneten organischen Lösemittel (Gemisch aus Butylacetat, n-Butanol und Ektapro®) auf Spritzviskosität eingestellt.

40 Auf die partiell ausgehärtete Klarlackschicht I wurde der Beschichtungsstoff II in einer solchen Naßschichtdicke der Klarlackschicht II appliziert, daß nach der vollständigen Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 4 bis 6 µm resultierte.

Im Falle des Beispiels 1 bestand der Beschichtungsstoff II aus 30 Gewichtsteilen eines handelsüblichen (Meth)Acrylatoligomeren (Ebecryl® IRR351 der Firma UCB), 10 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Reaktivverdünners (Servocure® RTT 192 der Firma Servo Delden), 10 Gewichtsteilen einer handelsüblichen Dispersion von Nanopartikeln in einem multifunktionellen Monomeren (High Link® OG 103-31 von der Firma Clariant Hoechst), 2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Photoinitiators (Lucirin® TPO der Firma BASF AG), 1 Gewichtsteil eines handelsüblichen UV-Absorbers (Cyagard 1164L der Firma Cytec, sowie 0,05 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Netzmittels auf Siloxanbasis. Der Beschichtungsstoff I wurde für die Applikation mit einem geeigneten organischen Lösemittel (Gemisch aus Butylacetat, n-Butanol und Ektapro®) auf Spritzviskosität (Festkörpergehalt etwa 30 bis 40 Gew.-%) eingestellt.

50 Der Beschichtungsstoff II des Beispiels 2 entsprach demjenigen des Beispiels 1, nur daß hierin noch zusätzlich 10 Gewichtsteile Siliziumdioxid (Aerosil®) enthalten waren.

Der Beschichtungsstoff II des Vergleichsversuchs V1 entsprach dem Beschichtungsstoff des Beispiels 1, nur daß hierin kein High Link® OG 103-31 enthalten war.

55 In den Beispielen 1 und 2 sowie in dem Vergleichsversuch V1 wurden die Klarlackschichten I und II nach einer Ruhezeit von 6 min bei 50 bis 60°C mit UV-Strahlung (1 bis 3 Joules/cm<sup>2</sup>) und thermisch (10 min bei 90°C) vollständig ausgehärtet.

Die Klarlackschichten wurden dem Abriebtest Taber 5131 mit 100 und 500 Touren mit einer Belastung von einem Kiogramm pro Arm unterzogen. Entsprechende Vorrichtungen sind von der Firma ERICHSEN, F-92508 Rueil-Malmaison, Cedex, Frankreich, erhältlich. Nach der Belastung wurde der Haze nach DIN 67 530 bestimmt. Zum Vergleich wurde noch die Abriebfestigkeit reiner Kunststofftafeln aus PMMA und PC bestimmt. Die Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Meßergebnisse. Der Vergleich der Haze-Werte in der Tabelle belegt die überlegene Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Klarlackschichten A, welche hervorragend dazu geeignet sind, empfindliche Kunststoffoberflächen kratzfest auszurüsten.

## Tabelle

Die Haze-Werte (Verluste der Lichtdurchlässigkeit in Prozent) der erfindungsgemäßen (Beispiele 1 und 2) und der nicht erfindungsgemäßen (Vergleichsversuch V1) Klarlackschichten

Beispiel oder Vergleichsversuch Nr.	Verlust der Lichtdurchlässigkeit nach:		
	100 Touren (%)	500 Touren (%)	
V1	8	22	15
1	4	11	20
2	3	9	25
PMMA (zum Vergleich)	30	41	
PC (zum Vergleich)	46	59	30

Des weiteren wurden die erfindungsgemäßen Klarlackschichten der Beispiele 1 und 2 dem für die Alltagspraxis relevanten Schlüsselttest unterzogen. Zu diesem Zweck wurden sie mit einem BIC®-Stift mit einer Kugel von 2 mm Durchmesser unter Belastung geritzt. Hierbei zeigte es sich, daß die erfindungsgemäßen Klarlackschichten erst ab einer Belastung von 2.000 g anzukratzen waren. Die entsprechende Belastung liegt bei dem siloxanhaltigen Einbrennklarlack, welche bei diesem Test als Standard verwendet wird, bei 500 g.

## Patentansprüche

1. Hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung A für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, herstellbar, indem man
  - (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und partiell aushärtet und
  - (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
  - (3) die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.
2. Hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung A für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, herstellbar, indem man
  - (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert, aushärtet und aufrauht,
  - (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
  - (3) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.
3. Hochkratzfeste farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, herstellbar, indem man
  - (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
  - (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert und partiell aushärtet und
  - (3) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
  - (4) die Basislackschicht(en) III und die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

4. Hochkratzfeste farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, herstellbar, indem man

- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert,
- (3) die Basislackschicht III und Klarlackschicht(en) I gemeinsam thermisch und mit aktinischer Strahlung aushärtet,
- (4) die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I aufräut,
- (5) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (6) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

5. Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung A auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat, bei dem man

- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und partiell aushärtet und
- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (3) die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

6. Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung A auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat, bei dem man

- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert, aushärtet und aufräut,
- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (3) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

7. Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat, bei dem man

- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert und partiell aushärtet und
- (3) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (4) die Basislackschicht(en) III und die Klarlackschichten I und II gemeinsam mit aktinischer Strahlung und thermisch aushärtet.

8. Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung B auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat, bei dem man

- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III naß-in-naß appliziert,
- (3) die Basislackschicht III und Klarlackschicht(en) I gemeinsam thermisch und mit aktinischer Strahlung aushärtet,
- (4) die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I aufräut,
- (5) eine weitere Klarlackschicht II aus einem mit aktinischer Strahlung sowie gegebenenfalls thermisch härtbaren Beschichtungsstoff II, enthaltend Nanopartikel, auf die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man
- (6) die Klarlackschicht II mit aktinischer Strahlung und gegebenenfalls thermisch aushärtet.

9. Die Klarlackierung A nach Anspruch 1 oder 2, die Mehrschichtlackierung B nach Anspruch 3 oder 4, das Verfahren zur Herstellung der Klarlackierung A nach Anspruch 5 oder 6 und das Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtlackierung B nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff II Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid enthält.

10. Die Klarlackierung A nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 9, die Mehrschichtlackierung B nach einem der Ansprüche 3, 4 oder 9, das Verfahren zur Herstellung der Klarlackierung A nach einem der Ansprüche 5, 6 oder 9 und das Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtlackierung B nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff I

- (a1) mindestens einen Bestandteil mit
- (a11) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und gegebenenfalls
- (a12) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a22)

- im Bestandteil (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,  
und  
(a2) mindestens einen Bestandteil mit  
(a21) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und  
(a22) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a12) 5  
im Bestandteil (a1) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann,  
sowie gegebenenfalls  
(a3) mindestens einen Photoinitiator,  
(a4) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,  
(a5) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner, 10  
(a6) mindestens ein Lackadditiv und/oder  
(a7) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil,  
mit der Maßgabe, daß der Beschichtungsstoff I mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a7) enthält, wenn  
der Bestandteil (a1) keine funktionelle Gruppe (a12) aufweist.  
11. Die Klarlackierung A, die Mehrschichtlackierung B, das Verfahren zur Herstellung der Klarlackierung A oder 15  
das Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtlackierung B nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich  
bei den funktionellen Gruppen (a11) und (a21) um olefinisch ungesättigte Gruppen oder Epoxidgruppen, insbeson-  
dere olefinisch ungesättigte Gruppen, bei den funktionellen Gruppen (a12) um Hydroxylgruppen und bei den kom-  
plementären funktionellen Gruppen (a22) und Isocyanatgruppen handelt.  
12. Die Klarlackierung A, die Mehrschichtlackierung B, das Verfahren zur Herstellung der Klarlackierung A oder 20  
das Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtlackierung B nach Anspruch 10 oder II, dadurch gekennzeichnet, daß  
es sich bei dem Bestandteil (a1) um ein Urethan(meth)acrylat und bei dem Bestandteil (a2) um ein (meth)acrylat-  
funktionelles (Meth)Acrylatcopolymerisat mit freien Isocyanatgruppen und/oder um ein (meth)acrylatfunktionelles  
Polyisocyanat handelt.  
13. Die Verwendung der Klarlackierung A gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 9 bis 12, der Mehrschichtlackie- 25  
rungen B gemäß einem der Ansprüche 3, 4 oder 9 bis 12, des Verfahrens zur Herstellung der Klarlackierung A ge-  
mäß einem der Ansprüche 5, 6 oder 9 bis 12 oder des Verfahrens zur Herstellung der Mehrschichtlackierung B ge-  
mäß einem der Ansprüche 7 bis 12 in der Kraftfahrzeugserienlackierung, der Kraftfahrzeugreparaturlackierung, der  
Kunststofflackierung, der Möbellackierung und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coatings und Contai-  
ner Coatings. 30  
14. Kraftfahrzeuge, Kunststoffteile, Möbel und und sonstige Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch, in-  
klusive Coils und Container, enthaltend mindestens eine Klarlackierung A gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 9  
bis 12, mindestens eine Mehrschichtlackierung B gemäß einem der Ansprüche 3, 4 oder 9 bis 12, mindestens eine  
mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 5, 6 oder 9 bis 12 hergestellte Klarlackierung A und/oder min-  
destens eine mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 7 bis 12 hergestellte Mehrschichtlackierung B. 35

40

45

50

55

60

65

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**